

DOCUMENT 1/1 DOCUMENT NUMBER @: unavailable	<b>DETAIL JAPANESE</b>
1. <u>JP,2003-049015,A</u>	<div style="text-align: center;"> <b>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN</b> </div> <div style="text-align: right;"> (11)Publication number : 2003-049015  (43)Date of publication of application : 21.02.2003 </div> <hr/> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> (51)Int. CI. </div> <div style="text-align: right;"> C08J 9/12  B29C 45/00  // B29K 59:00  B29K105:04 </div> </div> <hr/> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> (21)Application number : 2001-241452  (22)Date of filing : 08.08.2001 </div> <div style="text-align: right;"> (71)Applicant : POLYPLASTICS CO  (72)Inventor : MIYAZAKI HIROTAKE </div> </div> <hr/> <div> (54) RESIN COMPOSITION FOR FOAMING INJECTION MOLDING, FOAMING INJECTION MOLDING METHOD AND FOAMED MOLDED ARTICLE  (57)Abstract:  PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a supercritical foamed injection-molded article not containing such large bubbles as affecting physical properties in the thickness direction center of the molded article by the use of a polyacetal resin.  SOLUTION: The foaming injection method comprises impregnating a polyacetal resin composition with supercritical state carbon dioxide and injection-molding the mixture. The polyacetal resin composition is obtained by copolymerizing 100 pts.wt. of a main monomer giving an oxymethylene group with 0.2 to 10 pts.wt. of a copolymer giving an oxyalkylene group, and 0.01 to 5 pts.wt. of a diepoxy compound giving a branched or crosslinked structure. </div> <hr/> <div> LEGAL STATUS  [Date of request for examination]  [Date of sending the examiner's decision of rejection]  [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  [Date of final disposal for application] </div>
<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div>BACK</div> <div>NEXT</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div>MENU</div> <div>SEARCH</div> </div> <div>HELP</div>	

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-49015

(P2003-49015A)

(43) 公開日 平成15年2月21日 (2003.2.21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード (参考)
C 0 8 J 9/12	C E Z	C 0 8 J 9/12	C E Z 4 F 0 7 4
B 2 9 C 45/00		B 2 9 C 45/00	4 F 2 0 6
# B 2 9 K 59:00		B 2 9 K 59:00	
105: 04		105: 04	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-241452 (P2001-241452)

(22) 出願日 平成13年8月8日 (2001.8.8)

(71) 出願人 390006323

ポリプラスチックス株式会社

東京都千代田区隅が岡三丁目2番5号

(72) 発明者 宮崎 広隆

静岡県富士市宮島973番地

ポリプラスチックス株式会社内

(74) 代理人 100090491

弁理士 三浦 良和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発泡射出成形用樹脂組成物、発泡射出成形方法及び発泡成形品

(57) 【要約】

【課題】 ポリアセタール樹脂を使用して、物性に影響を及ぼす大きな気泡が成形品の肉厚方向中心部に生じることのない超臨界発泡射出成形品を得る。

【解決手段】 オキシメチレン基を与える主モノマー ① ① 重畳部、オキシアルキレン基を与えるコモノマー ② ② 2～10 重畳部、及び、分岐又は架橋構造を与えるジエポキシ化合物 ③ ③ 1～5 重畳部を重合して得られるポリアセタール樹脂組成物に超臨界状態の二酸化炭素を含浸させ、射出成形する。

(2)

特開2003-49015

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 超臨界状態の不活性流体を発泡剤として含浸させ、射出成形して発泡成形品を得る方法に使用されるポリアセタール樹脂組成物であって、オキシメチレン基を主たる繰返し単位とし、必要に応じて炭素数2～4のオキシアルキレン基を繰返し単位として含むポリオキシメチレン重合体を主鎖構造として持ち、且つ、分岐又は架橋構造を持つポリアセタール樹脂(A)0.1～100重量%と、直鎖状ポリアセタール樹脂(B)99.9～0重量%とからなるポリアセタール樹脂組成物。

【請求項2】 分岐又は架橋構造を持つポリアセタール樹脂(A)が、オキシメチレン基を与える主モノマー(a)100重量部、必要に応じて加えられるオキシアルキレン基(アルキレン基の炭素数2～4)を与えるコモノマー(b)0.2～100重量部、及び、1分子中にエポキシ環及び/又はオキセタン環を合計で2個以上有する化合物(c)0.01～5重量部を重合して得られるものである請求項1に記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項3】 化合物(c)が1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、及びビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテルから選ばれる1種以上である請求項1又は2に記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項4】 熔融温度190℃において、剪断速度25 sec<sup>-1</sup>の粘度Xと剪断速度250 sec<sup>-1</sup>の粘度Yとの比(X/Y)が2.0以上である請求項1～3のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項5】 結晶化時間が2分以下である請求項1～4のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物に、発泡剤として超臨界状態の不活性流体を含浸させ、射出成形して発泡させるポリアセタール樹脂組成物の発泡射出成形方法。

【請求項7】 不活性流体が二酸化炭素及び/又は窒素である請求項6に記載のポリアセタール樹脂組成物の発泡射出成形方法。

【請求項8】 請求項6又は7に記載の発泡射出成形方法により得られた発泡射出成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、分岐又は架橋構造

## 【0002】

【従来の技術】 ポリアセタール樹脂は、機械的性質、耐薬品性、蠕動性等のバランスに優れ、かつ、その加工が容易であることにより代表的なエンジニアリングプラスチックとして、電気・電子部品、自動車部品その他の各種機械部品等や、特に有機溶剤に対する優れた耐薬品性等を生かして、自動車の燃料タンクあるいはエンジンルーム内関連の中空部品等への応用が検討されている。このため、上記の優れた性質を有するポリアセタール樹脂の発泡射出成形品の開発が望まれている。

【0003】 発泡成形方法に関しては、最近、安全性、環境問題の見地から、発泡剤をフロンガスから炭酸ガス、窒素等の不活性ガスに切り替えた熱可塑性樹脂の発泡成形方法が提案されている。しかし、これらの不活性ガスは樹脂への溶解性が低いため、発泡体のセル径が大きく、不均一になりやすく、外観、機械的強度、断熱性等の面で不十分になりやすい。また、炭酸ガス、窒素等の不活性ガスを超臨界状態の状態に樹脂に含浸させて発泡成形品を射出成形する方法が検討されている。この場合、微細で均一な発泡を得る目的で、熱可塑性樹脂に、気泡形成の核となる、所謂核生成剤としての無機物などの微粉末、ウイスキー、微維等を混入させている。しかし、ポリアセタール樹脂では、このような添加剤を加えることにより蠕動特性の低下や、比重の増加等の問題が発生する。

【0004】 超臨界状態の不活性ガスを使用する発泡成形技術に関しては、以下のようなものが知られている。米国特許4473665号公報及び同5158986号公報には、2～25 μmの径を有する微細なセルを均一に分散させた発泡成形品の押出発泡成形方法が記載されている。この技術では、まず、加圧下で、不活性ガスを熱可塑性樹脂製シート中に飽和するまで含浸させる。その後、熱可塑性樹脂のガラス転移温度まで熱してから、減圧して、樹脂に含浸しているガスを過飽和状態にして、セル核を生成し、急冷することによって、セルの成長を制御する。または、予め、加圧下で不活性ガスを飽和させた熱可塑性樹脂を加熱溶解して加圧下で賦形したのち、冷却減圧しセル核を生成、冷却してセル径を制御する方法が開示されている。また、同公報には、射出成形方法も開示されているが、発泡剤を含浸させた樹脂を金型に充填した後、金型の壁を移動させてキャビティの容積を増大させて発泡させるという複雑な構造の金型を使用している。

【0005】 特開平8-11190号公報や特開平10-7656号公報には、熱可塑性樹脂に不活性ガスを含浸

ル核を発生させる核発生工程と、セル径を制御する発泡制御工程からなる発泡押出成形方法や、ダイスにおける樹脂の剪断速度と流速分布を調整する押出成形方法が開示されているが、発泡射出成形については示されていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ポリ  
アセタール樹脂を使用して、超臨界発泡射出成形によ  
り、成形品の肉厚方向中心部に発生し、物性に影響を及  
ぼす大きな気泡が生じることのない発泡射出成形品を得  
ることである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、核生成剤と同等の働きができる他の方法を鋭意研究した結果、ポリセタール分子にグリンジルエーテル残基を導入し、分子鎖に分岐或いは架橋構造を持たせる事で、その部分が構造上のミクロ的不連続部となって核生成剤と同様な効果を示すことが解った。つまり、無機物の微粉末等が熔融樹脂中にマクロ的な不連続部を作り核生成剤として働いているが、同様の事をミクロ的に分子構造に持たせたのである。この結果、かかる問題点を解決しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち本発明の第1は、超臨界状態の不活性流体を発泡剤として含浸させ、射出成形して発泡成形品を得る方法に使用されるポリアセタール樹脂組成物であって、オキシメチレン基を主たる繰返し単位とし、必要に応じて炭素数2～4のオキシアルキレン基を繰返し単位として含むポリオキシメチレン重合体を主鎖構造として持ち、且つ、分岐又は架橋構造を持つポリアセタール樹脂(A)0.1～100重量%と、直鎖状ポリアセタール樹脂(B)99.9～0重量%とからなるポリアセタール樹脂組成物を提供する。本発明の第2は、分岐又は架橋構造を持つポリアセタール樹脂(A)が、オキシメチレン基を与える主モノマー(a)100重量部、必要に応じて加えられるオキシアルキレン基(アルキレン基の炭素数2～4)を与えるコモノマー(b)0.2～100重量部、及び、1分子中にエポキシ環及び/又はオキセタン環を合計で2個以上有する化合物(c)0.01～5重量部を重合して得られるものである本発明の第1に記載のポリアセタール樹脂組成物を提供する。本発明の第3は、化合物(c)が1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、及びヒソノール(2-エチル-2-オキセタノール)を含むものである。

1～3のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物を提供する。本発明の第5は、結晶化時間が2分以下である本発明の第1～4のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物を提供する。本発明の第6は、本発明の第1～5のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物に、発泡剤として超臨界状態の不活性流体を含浸させ、射出成形して発泡させるポリアセタール樹脂組成物の発泡射出成形方法を提供する。本発明の第7は、不活性流体が二酸化炭素及び／又は窒素である本発明の第6に記載のポリアセタール樹脂組成物の発泡射出成形方法を提供する。本発明の第8は、本発明の第6又は7に記載の発泡射出成形方法により得られた発泡射出成形品を提供する。

【0009】

【発明の実施の形態】(A)分岐又は架橋構造を持つポリアセタール樹脂

本発明で使用する分岐又は架橋構造を持つポリアセタール樹脂(A)は、ホルムアルデヒドあるいはトリオキサンを主モノマー(a)とし、必要に応じて環状エーテル或いは環状ホルマールをコモノマー(b)とし、且つ、必須成分として分岐又は架橋構造を形成しうる成分として1分子中にエポキシ環及び／又はオキセタン環を2個以上有する化合物(c)を、三フッ化ホウ素又はその配位化合物等の触媒の存在下で重合することによって得られる。

【0010】コモノマー（b）との共重合により、特定量のオキシアルキレン基をオキシメチレン基主鎖に導入して熱安定性を向上させることが可能になり、気泡の分布均一化及び安定化を向上させることができるので好ましい。コモノマー（b）としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 3-ジオキソラン、1, 4-ブタンジオールホルマール、ジエチレングリコールホルマール、トリオキセパン等が挙げられるが、その中でも、エチレンオキシド、1, 3-ジオキソラン、1, 4-ブタンジオールホルマール、ジエチレングリコールホルマールが好ましい。主鎖を構成するオキシアルキレン（炭素数2～4）共重合単位の含量はこれらのコモノマーの使用量に関係し、コモノマーの種類、重合率等によって必ずしも一義的に定まるものではないが、その使用量によって制御される。一般にトリオキセパン100重合部に対し、0.2～30重合部、好ましくは1～10重合部、特に好ましくは1～6重合部の範囲である。ポリアセタール共重合樹脂では、オキシアルキレン基の量が上記範囲より過少であると熱安定性に欠け、過大であると溶解力が低下し、重合率が低くなり、且つ材料が脆化する。



(4)

特開2003-49015

5

6

明では、グリシジルエーテル等のエポキシ環や、ビス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル等のオキセタン環は開環重合して、主モノマー等の主鎖に対して側鎖を形成する。例えば、1分子中に1個のグリシジルエーテル基を有する化合物を使用すると、ポリアセタール樹脂は分岐形の分子構造となり、この場合は比較的長鎖の（例えば炭素数8以上の）グリシジルエーテルが好ましい。2個以上のグリシジル基を有する化合物を使用すると、ポリアセタール樹脂は、分岐形と架橋形（主に架橋形）の混在したポリマーとなる。本発明で使用するポリアセタール樹脂は分岐形と架橋形の何れにてもよい。

【0012】化合物（c）としては、エポキシ基を有する化合物、具体的にはグリシジルエーテル基を有する化合物、グリシジレステル基を有する化合物、側鎖にエポキシ化オレフィン基を有する化合物、エポキシ化シクロオレフィン基を有する化合物、及びオキセタン基を有する化合物、並びにこれらの混基化合物が挙げられる。これらの化合物は2種以上併用することも可能である。中でも、1分子中にグリシジル基を2個有する化合物及び／又は3個もしくは4個有する化合物が好ましい。グリシジル基を2個有する化合物としては、例えば、エチレンジグリコールジグリシジルエーテル、プロピレンジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサメチレンジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ポリエチレンジグリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレンジグリコールジグリシジルエーテル、ポリブチレンジグリコールジグリシジルエーテル、及びビス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル等が挙げられる。中でもエチレンジグリコールジグリシジルエーテル、プロピレンジグリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサメチレンジグリシジルエーテル、及びビス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテルが好ましい。グリシジル基を3個もしくは4個有する化合物としては、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル等が挙げられる。また、粘度を調節するために、1分子中にエポキシ環を1個有する化合物や5個以上有する化合物を混合することもできる。

【0013】化合物（c）の使用量が増加すると形成される分岐又は架橋部の量が増加する傾向を有するが、ポリマーは適宜な粘度で加工可能な形状となる。

（a）100重量部に対して、化合物（c）0.01～5重量部、好ましくは0.01～2重量部である。一般に成分（c）が増加すると、重量平均分子量は増加する傾向がある。本発明では、化合物（c）の量が過剰であると気泡の核となる分子の分岐又は架橋構造が少なくなり、構造上のミクロ的不連続部も少なくなるので、微細な気泡の発生量が少なくなり、過大であると流動性が悪化し、射出成形が困難となる。

【0014】本発明で使用する分岐又は架橋構造を持つポリアセタール樹脂（A）は、必要に応じ分子量調節剤を適宜併用してもよい。分子量調節剤としては、不安定末端を形成することのない連鎖移動剤、即ち、両末端がアルコキシ基を有する低分子量線状アセタールが好ましく、上記グリシジルエーテル化合物の量と相まって、所望の重量平均分子量及び分子量分布に調節する。ここで、低分子量線状アセタールとしては特にメチラールが好ましく、その使用量は主モノマーに対し0.001～0.05重量%である。この成分は殆どすべてが連鎖移動反応によりポリマーの末端基を形成して分子量の調節に寄与し、前述の如く、化合物（c）の使用量と関連において決定され、この両者は平均分子量や溶解粘度の調整の要因である。

【0015】重合反応に使用する触媒は、特に限定されるものではないが、ホモポリマー合成の場合にはアニオン重合触媒が使用され、コポリマー合成の場合にはカチオン重合触媒が使用される。以下、コポリマー合成についてカチオン重合触媒を例に説明すると、例えば三フッ化ホウ素またはその配位化合物では、全モノマーに対して $5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$  mol%の範囲が例示される。

触媒の量は重合の進行に対しモノマーの導入速度、分岐・架橋部の形成速度等の相対的バランスに影響する。触媒量の増加は重合温度の適正な制御を困難にし、重合中の分解反応が優勢となって分子量低下の一因となるのみならず重合後の分解促進作用をも増長して平均分子量の低下のみならず、分子量分布をも乱す。一方、触媒量が少なすぎると、重合反応速度が低下し、重合収率が低下する。重合系中で不安定末端を形成する活性不純物の総量も物性に影響する。高分子量のポリマーを得るには、全モノマーに対して $2 \times 10^{-4}$  mol%以下とすることが好ましい。これらの成分としては、水、アルコール（例えばメタノール）、酸（例えば塩酸）等が挙げられる。特に、これらの活性不純物の総量を $1 \times 10^{-3}$  mol%以下とすることが好ましい。

【0016】重合法としては、従来公知の方法がいずれでもよいが、例えば、溶媒中での重合、溶液重合、溶融重合、界面重合、塊状重合等が挙げられる。

(5)

特開2003-49015

7

を含む水溶液等に加えて行う。本発明に使用するポリアセタール樹脂は、重合反応により得られる粗ポリマーを速やかに微細化して失活剤との接触を促し触媒の失活を図り、例えば少なくとも粗ポリマーの80重量%以上好ましくは90重量%以上が1.5mm以下で、15重量%以上好ましくは20重量%以上が0.3mm以下の細粒である。重合触媒を中和し失活するための塩基性化合物としては、アンモニア、或いはトリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、トリブタノールアミン等のアミン類、或いはアルカリ金属、アルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、塩類、その他公知の失活剤が用いられる。これらの塩基性化合物は0.001~0.5重量%の水溶液として加えることができる。また好ましい処理温度は10~80℃程度である。また、重合機排出後、生成物をこれらの水溶液に速やかに投入し失活させる。かかる重合方法および失活方法にて調製された粗ポリアセタール樹脂は、更に洗浄、未反応モノマーの分離回収、乾燥等を行う。

【0018】上記重合で得られる粗ポリアセタール樹脂は不安定末端部の分解除去または安定物質による不安定末端の封止等、公知の方法にて安定化処理を行い、さらには必要な各種安定剤を配合して成形に供される。ここで用いられる安定剤としては、従来公知の安定剤を用いることが出来、例えば酸化防止剤としてのヒンダードフェノール系化合物と、他の補助安定剤として窒素含有化合物、アルカリ或いはアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、無機塩、カルボン酸塩等の1種または2種以上との併用を挙げることができる。

【0019】(B)直鎖状ポリアセタール樹脂

本発明で使用する直鎖状ポリアセタール樹脂(B)は、オキシメチレン基を主たる繰返し単位とし、必要に応じてオキシアルキレン基(アルキレン基の炭素数2~4)を含むポリオキシメチレン重合体である。直鎖状ポリアセタール樹脂(B)は、オキシメチレン基を与える主モノマー(a)100重量部、及び、必要に応じて加えられるオキシアルキレン基(アルキレン基の炭素数2~4)を与えるコモノマー(b)0.2~10重量部を重合して得られるものである。主モノマー(a)及びコモノマー(b)としては、前記ポリアセタール樹脂(A)に示すものが挙げられ、上記範囲であれば、ポリアセタール樹脂(A)と全く同じ種類、組成であっても、異なる種類、組成であってもよい。直鎖状ポリアセタール樹脂(B)の重合は、前記ポリアセタール樹脂(A)の重合と同様に行うことができる。

【0020】(C)分岐状ポリアセタール樹脂

8

トグラフィー(GPC)により、屈折率(RI)と光散乱(LS)を併用して測定し、常法により標準ポリスチレン換算により算出される値である。

【0021】本発明のポリアセタール樹脂組成物は、分岐又は架橋構造を持つポリアセタール樹脂(A)：直鎖状ポリアセタール樹脂(B)=0.1~100重量%：99.9~0重量%、好ましくは0.3~100重量%：99.7~0重量%とからなる。本発明のポリアセタール樹脂組成物は、重合工程で得られたものでも、各樹脂を混合したものであってもよい。なお、本発明では、ポリアセタール樹脂(A)が100重量%の場合も含まれるが、便宜上「ポリアセタール樹脂組成物」という。

【0022】本発明のポリアセタール樹脂組成物は、熔融温度190℃における剪断速度( $\dot{\gamma}$ )が $25\text{ sec}^{-1}$ の粘度Xと剪断速度 $250\text{ sec}^{-1}$ の粘度Yとの比(X/Y)が2.0以上、好ましくは2.0~3.0である。X/Yが2.0以上であると、樹脂充填時の樹脂粘度が低く、流動終了時付近では粘度が高くなるを示し、つまり樹脂充填時には低粘度で充填しやすいが、流動終了時には樹脂粘度が高くなり、気泡が寄り集まって大きな気泡になるといった現象が発生しにくくなるので好ましい。

【0023】本発明のポリアセタール樹脂組成物は、結晶化時間が2分以下、好ましくは1.5分以下である。なお、結晶化速度は後述する結晶化時間の値(分)である。結晶化速度が上記範囲より速いと、気泡が寄り集まって大きな気泡になるといった現象が発生しにくくなるので好ましい。

【0024】尚、ポリアセタール樹脂組成物には、本発明の目的を阻害しない限り、必要に応じて、一般的な添加剤、例えば染料、顔料等の着色剤、滑剤、核剤、離型剤、帯電防止剤、界面活性剤等の1種または2種以上を配合したり、又他の熱可塑性樹脂、無機または有機の繊維状、粉粒状、板状の充填剤を補助的に配合してもよい。

【0025】発泡剤

本発明では、発泡剤として二酸化炭素、窒素及びこれらの混合物を臨界状態で樹脂に含浸させて使用する。二酸化炭素では臨界圧力 $75.3\text{ kg/cm}^2$ 、臨界温度 $31.4^\circ\text{C}$ であり、窒素では臨界圧力 $33.5\text{ kg/cm}^2$ 、臨界温度 $-147^\circ\text{C}$ である。樹脂の種類によっては、二酸化炭素と窒素を併用する方が、セルを微細化、高セル密度化させやすい。二酸化炭素/窒素の混合比は容重比で95/5~5/95の範囲で、目的に応じて調整される。

9

D, N, N-ジニトロソペンタテトラミン、アゾビスイソブチロニトリル、クエン酸、重曹等が例示される。副発泡剤の添加量は樹脂組成物100重量部に対して0.001～10重量部である。

#### 【0027】整泡剤

本発明では、セル径を微細にするために、各種整泡剤を樹脂組成物に添加してもよい。整泡剤としては、例えばオルガノポリシロキサンまたは脂肪族カルボン酸およびその誘導体が挙げられる。オルガノポリシロキサンとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリメチルヒドロジェンシロキサン、これらオルガノポリシロキサンをエポキシ基含有化合物、アミノ基含有化合物、エステル結合含有化合物等によって変性した変性オルガノポリシロキサン等が挙げられる。脂肪族カルボン酸およびその誘導体としては、脂肪族カルボン酸、酸無水物、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、フルオロアルカンエステルが挙げられる。脂肪族カルボン酸としては、例えばラウリン酸、ステアリン酸、クロトン酸、オレイン酸、マレイン酸、グルタル酸、モンタン酸等が挙げられ、フルオロアルカンエステル基としては、炭素数3～30のフルオロアルカン基を有するフルオロアルカンエステル基が挙げられ、ステアリン酸、モンタン酸等のフルオロアルカンエステルが挙げられる。これらは二種以上を混合使用してもよい。整泡剤の添加量は樹脂組成物100重量部に対して0.01～10重量部である。

#### 【0028】発泡核剤

本発明では、発泡核剤として無機微粉末や有機粉末を添加してもよい。無機微粉末としては、例えばタルク、炭酸カルシウム、クレー、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、ガラスビーズ、ガラスパウダー、酸化チタン、カーボンブラック、無水シリカ等が挙げられる。発泡核剤の粒径は100 $\mu$ m以下が、好ましくは10 $\mu$ m以下、特に好ましくは5 $\mu$ m以下である。発泡核剤の添加量は、樹脂組成物100重量部に対して0.001～10重量部である。

【0029】本発明では、上記樹脂組成物と、整泡剤、発泡核剤、その他の添加物を射出成形機ユニットのホッパーより同時に添加してもよいし、予めミキサー、混合ロール、ニーダー、ブラベンダー等で熔融混練する方法等で製造しておいてもよい。熔融状態の樹脂組成物または整泡剤等の添加された樹脂組成物に、発泡剤を加圧下に加える。具体的には、例えばポンペに充填された二酸化炭素をポンプにより加圧し、必要により昇温して射出成形機ユニットのシリンダー内に供給する。

(6)

特開2003-49015

10

【0030】発泡剤が含浸された樹脂組成物は、射出成形機ユニットのシリンダー内で、例えば、50～350 kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは100～300 kg/cm<sup>2</sup>、90～400℃、好ましくは100～300℃に保たれる。また、シリンダー内では、ノズルに近い側で樹脂温度を発泡に適した温度まで低下させたり、あるいは必要に応じて過飽和状態にさせることもできる。

【0031】本発明の発泡成形品は、セルの最大径が100 $\mu$ m未満であり、均一な発泡状態を示し、表面には発泡部が多数現われることなく、滑らかな表面を有する。

#### 【0032】射出成形機ユニット

本発明で使用する射出成形機ユニットは、樹脂組成物に発泡用流体を超臨界状態で混練して含浸できるものであれば、特に制限はなく、スクリーインライン式、スクリーブリブラ式、プランジャー式などが挙げられる。射出成形機ユニットでは、ホッパーより樹脂組成物を供給し、樹脂組成物を混練して加熱溶融しながら発泡剤を導入し、溶融樹脂組成物に超臨界状態の発泡剤が含浸された状態の樹脂組成物を形成させる。射出成形機ユニット内は、ノズルまでの圧力及び温度条件が、発泡剤流体の臨界圧力以上および臨界温度以上の超臨界状態で、且つスプル内の樹脂組成物よりも高温度、高圧力に保たれるようにすることが好ましい。

【0033】射出成形機ユニット内で溶融樹脂組成物中に発泡剤を含浸させる方法は特に制限はないが、例えば発泡剤をガス状態で加圧、注入する方法、液体状態の発泡剤をプランジャーポンプ等で注入する方法、超臨界状態の発泡剤を注入する方法等が挙げられる。

#### 【0034】射出成形用金型

本発明で使用する射出成形用金型は、特に制限されない。ゲート部を除いて、スプル及び必要に応じて設けられるランナの有効径 $L_m$ が、射出成形機ユニットのノズル直径 $L_n$ の約2倍以上の従来型のものでもよいが、溶融樹脂組成物の圧力損失を低くするために、ランナの有効径 $L_m$ がノズル直径 $L_n$ の1.0～1.7倍の改良型のものも使用できる。このような改良型の細径スプル及びランナを使用することにより、超臨界状態の発泡剤を樹脂組成物に含浸させた樹脂組成物を、射出成形機ユニットより、金型のスプル、ランナ及びゲートを経てキャビティ内に充填する際に、スプルやランナ内での発泡を抑えさせることもできる。

#### 【0035】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。



(7)

特開2003-49015

11

DSCカーブを記録した。本発明における結晶化時間とは、降温を開始し始めた時点から、ポリアセタール樹脂の結晶化に伴う発熱ピークトップが検出されるまでの時間(分)である。

## (2) 溶融粘度

東洋精密製キャピログラフを使用し、樹脂温度190℃、キャピラリー径1mm、キャピラリー長10mmにて、剪断速度25sec<sup>-1</sup>、250sec<sup>-1</sup>の時の溶融粘度を測定した。

【0036】[実施例1]通常使われる連続式混合反応機を用い、トリオキサン100重量部にコモノマー(b)として1,3-ジオキソラン3,3重量部、成分(c)としてビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル(BEOME)0.1重量部、および、分子置調節剤としてメチラル0.03重量部を含有するトリオキサン溶液を連続的に供給し、同時に触媒の三フッ化ホウ素をトリオキサン100重量部に対して0.005重量部を重合機に連続的に供給しながら塊状重合を行った。重合機から排出された反応生成物は速やかに破砕機に通しながら、トリエチルアミンを0.05重量%含有する60℃の水溶液に加え触媒を失活した。さらに、分離、洗浄、乾燥後、粗ポリアセタール共重合体を得た。次いで、この粗ポリアセタール共重合樹脂100重量部に対し、安定剤としてペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕(Irganox1010、チバガイギー社製)0.3重量部およびメラミン0.15重量部を添加し、ペントの付いた2軸押出機にて、205℃で溶融混練し、不安定部分を除去すると同時にペレット化して、製品ポリアセタール樹脂(A)を得た。この樹脂の溶融温度190℃における剪断速度25sec<sup>-1</sup>の時の粘度Xと剪断速度250sec<sup>-1</sup>の時の粘度Yとの比(X/Y)は2.2であった。又、結晶\*

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
樹脂(A)分岐架橋成分	(BEOME) 100wt%	(DGDGE) 100wt%	(DGDGE) 0.5wt%	—
樹脂(B)	—	—	99.5wt%	100wt%
溶融粘度 X:γ=25/sec (Pa·sec)	1700	1800	1580	1240
Y:γ=250/sec	770	750	740	740
溶融粘度比 X/Y	2.2	2.4	2.2	1.7
結晶化時間 (min)	0.5	0.3	1.5	5.0
最大セル径 (μm)	70	60	75	140

【0040】

12

\*化時間は0.5minと短かった。

【0037】上記で得られた樹脂(A)を用い、金型に3.2mm厚みのASTMダンベル試験片用金型を用い、シリンダー温度を190℃、金型温度を80℃に設定し、発泡剤としての二酸化炭素を可塑化ユニットに10MPa、40℃で注入し、射出成形を行い、成形サンプルを得た。成形サンプルの断面の中心部付近を顕微鏡で確認すると、発泡セルの最大径は約70μmであり、全体的に微細な発泡状況を示した。

【0038】[実施例2]成分(c)として1,4-ブタンジオールシグリスルエーテル(BGDGE)0.07重量部を使用した以外は、実施例1と同じようにしてポリアセタール樹脂(A)を調製し、発泡成形を行った。この樹脂の溶融粘度比(X/Y)は2.4であった。又、結晶化時間は0.3minと短かった。成形サンプルの断面の中心部付近を顕微鏡で確認すると、発泡セルの最大径は約60μmであり、全体的に微細な発泡状況を示した。

【0039】[比較例1]成分(c)を使用しない以外は、製造例1と同じ方法で製品ポリアセタール樹脂を得た。この樹脂の溶融粘度比(X/Y)は1.7であった。又、結晶化時間は5.0minと長かった。得られた樹脂を用い、実施例1と同様にして成形サンプルを得た。成形サンプルの断面の中心部付近を顕微鏡で観察すると、発泡セルの最大径は約140μmであり、不均一な発泡状態であった。

【0040】[実施例3]実施例2のポリアセタール樹脂(A)と比較例1の直鎖ポリアセタール樹脂(B)が0.5重量部:99.5重量部の混合物を使用して、実施例1と同様にして発泡成形を行い、評価を行った。これらの結果を、表1にまとめて示す。

【0041】

【表1】

図1は本発明の樹脂(A)の結晶化時間と最大セル径の関係を示すグラフである。



(8)

特開2003-49015

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F074 AA57A AA57B AA57N AB02  
AB05 AC02 AC17 AC24 AC32  
AC34 AE01 AG20 BA03 BA13  
BA14 BA16 BA32 BA33 BB27  
BC01 CA26 DA03  
4F206 AA23 AB02 AG20 JA04 JF04

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**